

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 83108951.1

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 D 11/04**

㉔ Anmeldetag: 10.09.83

③① Priorität: 30.11.82 DE 3244217

⑦① Anmelder: **Electro Chemical Engineering GmbH,**  
**Poststrasse 9, Zug (CH)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 04.07.84  
**Patentblatt 84/27**

⑦② Erfinder: **Nissen, Reinhard, Dr., Mevissenstrasse 16,**  
**D-5000 Köln 1 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**  
**NL SE**

⑦④ Vertreter: **Eggert, Hans-Gunther, Dr.,**  
**Räderscheidtstrasse 1, D-5000 Köln 41 (DE)**

⑤④ **Verfahren zur anodischen Oxydation von Aluminiumlegierungen.**

⑤⑦ Um bei einem Verfahren zur anodischen Oxydation von Werkstücken aus einer Aluminiumlegierung, die mit einer oder mehreren Kathoden in einem bewegten wäßrigen Elektrolyten angeordnet sind, und an die periodisch eine Spannung zum Erzeugen von kurzzeitigen Stromimpulsen mit hohem Stromfluß angelegt wird, eine gute Wärmezufuhr an den kritischen Stellen zu gewährleisten und auch an dünnwandigen, spitzen oder scharfkantigen Werkstücken genügend dicke Hartoxidschichten mit hoher Abriebfestigkeit zu erzeugen, bleibt die Spannung jeweils so lange eingeschaltet, wie ein merklicher Aufbau der Oxidschicht erfolgt und anschließend so lange ausgeschaltet, bis die erzeugte Joule'sche Wärme im wesentlichen abgeführt ist.

Mit dem neuen Verfahren gelingt auch eine optimale Hartanodisation bei Werkstücken aus Guss- oder Knetlegierungen sowie aus Sinteraluminium mit hohen Legierungsanteilen an elektrochemisch edleren Elementen, wie Kupfer.

**EP 0 112 439 A2**

## B e s c h r e i b u n g :

Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur anodischen Oxydation von Werkstücken aus einer Aluminiumlegierung, insbesondere mit hohem Gehalt an Kupfer und/oder edleren Metallen, wobei die Werkstücke in einem bewegten wässrigen Elektrolyten zusammen mit einer oder mehreren Kathoden angeordnet werden und eine Spannung im wesentlichen periodisch zum Erzeugen von kurzzeitigen Stromimpulsen mit hohem Stromfluss an die Werkstücke und die Kathode(n) angelegt wird.

Es ist seit langem bekannt, Gegenstände aus Aluminium durch anodische Oxydation in einem wässrigen Elektrolyten mit einer dicken (z.B. 50  $\mu\text{m}$ ), harten und abriebfesten Oxidschicht zu versehen. Die so oxydierten Aluminiumwerkstücke können überall dort eingesetzt werden, wo verschleißfeste Oberflächen notwendig sind.

Diese sogenannten Hartoxidschichten weisen Härtewerte auf, die dem 5- bis 10-fachen der Härte des Grundmaterials entsprechen. Für die Hartanodisation wurden eine große Anzahl von Elektrolyten entwickelt, mit denen es möglich ist, dicke, harte und abriebfeste Oxidschichten zu bilden. Die bekanntesten dieser Elektrolyten basieren auf Schwefelsäure, wobei einerseits reine Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration und andererseits Mischelektrolyte (z.B. Schwefelsäure und Oxalsäure) Anwendung gefunden haben.

Diese Elektrolyten weisen ein Rücklösevermögen der gebildeten Oxidschicht auf. Um dieses Rücklösevermögen zu verringern und die gewünschten dicken, harten und abriebfesten Oxid-

schichten zu erreichen, wird der Elektrolyt gekühlt.

Bei der anodischen Oxydation bildet sich auf dem Aluminium eine poröse Oxidschicht, deren Dicke mit der Oxydationszeit zunimmt. Bedingt durch dieses Wachsen der Oxidschicht erhöht sich der elektrische Übergangswiderstand zwischen Elektrolyt und Werkstück. An diesem Übergangswiderstand fällt in Abhängigkeit vom Anodisationsstrom eine Spannung ab. Diese elektrische, vom Übergangswiderstand aufgenommene Leistung wird in Joule'sche Wärme umgesetzt. Dies führt zu einer Temperaturerhöhung in der Oxidschicht.

Die freiwerdende Joule'sche Wärme wird durch den Elektrolyten, der zur besseren Wärmeabfuhr bewegt wird, und durch das Werkstück abgeführt. Insbesondere bei dünnen Werkstücken und an Kanten mit kleinem Krümmungsradius ist die Wärmeabfuhr durch das Werkstück selbst vernachlässigbar gering. Der Hauptanteil der Joule'schen Wärme wird daher durch den Elektrolyten abgeführt. Dabei ist jedoch zu beachten, daß bei Zunahme der Schichtdicke der Wärmefluss von der oxidierten Metallseite zum Elektrolyten zunehmend behindert wird. Bei anodischer Oxydation mit Gleichstrom wird deshalb die Stromdichte begrenzt.

Im Anfangsstadium der Anodisation ist die Schichtdicke zunächst gering, so daß auch nur ein geringer elektrischer Leistungsabfall auftritt. Die entstehende Joule'sche Wärme kann durch den vorbeiströmenden Elektrolyten an der Grenzfläche Aluminiumoxid/Elektrolyt leicht abgeführt werden, so daß es zu keinem Wärmestau in der Oxidschicht kommen kann. Bei größeren Schichtdicken wird auch der Leistungsabfall größer, so daß eine zunehmende Erwärmung auftritt. Das Rücklösevermögen des Elektrolyten nimmt

mit Erwärmung stark zu, so daß die Bildung von dicken, harten Schichten behindert wird. Kein Schichtwachstum erfolgt mehr, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit des Oxids durch den Elektrolyten gleich der Bildungsgeschwindigkeit des Oxids ist. Bei Werkstücken mit spitzen, scharfkantigen Teilen oder unterschiedlichen Wandstärken treten aufgrund der hohen Auflösungsgeschwindigkeit lokale Verbrennungen auf, da die entstandene Wärme durch das Metall nicht gleichmäßig verteilt und abgeführt werden kann. Die Rücklösung kann mit bis zu einer Zerstörung des Werkstücks führen.

Neben diesen thermischen Problemen, die auch bei reinem Aluminium auftreten, kommt bei der anodischen Oxydation von Aluminiumlegierungen mit hohem Gehalt an elektrochemisch edleren Legierungselementen, wie z.B. an Kupfer, noch folgendes Problem hinzu: Die in die Aluminiummatrix eingebetteten elektrochemisch edleren Metalle oder Metallphasen bilden Störstellen bei der Oxydation, da diese Metalle entweder eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit aufweisen als das Aluminium (wie z.B. die intermetallische Phase des Kupfers) oder im Elektrolyten nicht löslich sind, wie z.B. Bleiausscheidungen, die gegenüber dem gebildeten Oxid außerdem eine hohe Elektronenleitfähigkeit aufweisen. Diese Störstellen verhindern eine homogene Ausbildung von Keimen, die das Primärwachstum der Oxidschicht einleiten, auf der Aluminiummatrix. Bei intermetallischen Phasen, die, wie Kupfer, bevorzugt in Lösung gehen, steigt der Stromfluss an den Störstellen sehr stark an, so daß verstärkt Joule'sche Wärme auftritt, die wiederum zu einer erhöhten Rücklösung führt.

Bei dem aus der US-PS 2 920 018 bekannten Verfahren der eingangs genannten Art wird die Anodisierung mit pulsierendem Gleichstrom durchgeführt, dessen Frequenz der Netz-

frequenz entspricht. Mittels einer Phasenanschnittsteuerung werden aus den positiven (oder negativen) Halbwellen Spannungsimpulse herausgeschnitten. Die Stromflusszeit, also die Zeitdauer eines Einzelimpulses entspricht etwa einem  
5 Drittel der sich anschließenden Ausschaltzeit. Während dieser Ausschaltzeit wird praktisch keine Joule'sche Wärme mehr erzeugt, die Ausschaltzeit wird genutzt, um die während des vorangegangenen Spannungsimpulses gebildete Joule'sche Wärme abzuführen.

10

Die nach diesem bekannten Verfahren hergestellten Oxidschichten sind jedoch nicht immer zufriedenstellend. In praktischen Versuchen hat sich vielmehr gezeigt, daß auch bei relativ kurzzeitigen Spannungsimpulsen und dementsprechend zwangsläufig längere Ruhepausen zwischen den einzelnen Spannungsimpulsen ein gleichmäßiges Schichtwachstum nicht immer erreicht wird. Die Wärmeabfuhr an den kritischen Stellen ist nicht ausreichend, dementsprechend ist auch die Schichtbildung an kritischen Stellen und bei speziellen Legierungen  
15 nicht zufriedenstellend.  
20

Weiterhin ist aus der US-PS 3 857 766 ein Verfahren zur anodischen Oxydation vor allem von kupferhaltigen Aluminiumlegierungen bekannt, bei dem einem Basisgleichstrom niedriger Spannung ein pulsierender Gleichstrom, der mindestens  
25 6 Spannungsimpulse pro Sekunde hat, überlagert wird. Die Oxydation erfolgt dabei mit konstantem Strom. Als Elektrolyt wird eine Mischung von Schwefelsäure und Oxalsäure verwendet. Auch die nach diesem Verfahren hergestellten Hartanodisationsschichten sind, insbesondere bei speziellen  
30 Aluminiumlegierungen, nicht immer zufriedenstellend, an kritischen Stellen ist die Schichtbildung schlecht oder unvollständig.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem sich Hartoxidschichten auch an dünnwandigen und spitzen, scharfkantigen Werk-  
5 stücken herstellen lassen, die ausreichende mechanische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich Abriebsfestigkeit und Dicke aufweisen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Spannung jeweils  
10 solange eingeschaltet bleibt, wie ein merklicher Aufbau der Oxidschicht erfolgt und anschließend solange ausgeschaltet wird, bis die erzeugte Joule'sche Wärme im wesentlichen abgeführt ist.

15 Die Zeitdauer der Spannungsimpulse ist vorteilhafterweise größer als 1/10tel Sekunde, sie liegt beispielsweise zwischen 0,1 und 1,5 Sekunden und ist damit relativ lang.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus,  
20 daß die Dauer der Einschaltzeit und die Dauer der Ausschaltzeit der Anodisierspannung speziell an die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Aufbau einer Oxidschicht angepasst ist. Der Schichtbildungsmechanismus wird dadurch entscheidend beeinflusst. Der Initialvorgang bei der Schicht-  
25 bildung erfolgt bekanntlich in den folgenden Stufen:

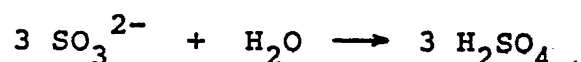
1. Ausbildung einer mit gelöstem Aluminium übersättigten Zone auf der Aluminiumoberfläche, hervorgerufen durch die anodische Auflösung.
2. Ausbildung überkritischer Keime an aktiven Stellen.
- 30 3. Wachstum der Keime bei gleichzeitiger Neubildung von Keimen.
4. Ausbildung einer Primärstruktur, d.h. vollständige Bedeckung der Metalloberfläche mit Keimen.

## 5. Zusammenwachsen der Keime zu einer homogenen Schicht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine relativ hohe Spannung während der angegebenen Zeitdauer angelegt. Bei  
5 dem resultierenden hohen Stromfluss ist die Anodisationsgeschwindigkeit von Anfang an hoch, so daß trotz der beschriebenen, bevorzugten hohen Auflösungsgeschwindigkeit von intermetallischen Phasen (z.B. Kupfer) die Aluminiummatrix zur Bildung von Keimen aktiviert und eine gleich-  
10 mäßige Schichtbildung auch an kritischen Stellen erreicht wird.

Während des elektrochemischen Prozesses der anodischen Oxydation verarmt der Elektrolyt an der Grenzfläche Elektrolyt/Metalloberfläche an den zur Oxydation notwendigen Ionen, so daß eine starke Konzentrationspolarisation auftritt. In einem schwefelsauren Elektrolyten erfolgt die Oxydation des Aluminiums über die Sulfationen. Es laufen folgende Reaktionen ab:

20



25 Aus den Reaktionsgleichungen wird deutlich, daß der Elektrolyt an der Grenzfläche Elektrolyt/Metall an  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen verarmt und sich lokal an  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen anreichert.

Nach dem Abschalten des Stroms wird durch den bewegten  
30 Elektrolyten ein Konzentrationsausgleich auftreten. Der Abbau des Konzentrationsgefälles läßt sich über das Abklingen der Konzentrationspolarisation mittels eines Elek-

tronenstrahloszillographen nachweisen. Dabei wurde festgestellt, daß die Anodisationsspannung nach Abschalten des Stromes nicht sofort auf einen Wert annähernd 0 absinkt, sondern daß der Abbau des Potentials von etwa 3 bis 5 Volt  
5 eine Zeit von 0,1 bis 0,5 Sekunden benötigt.

Andererseits stellt sich jedoch erst 0,2 bis 0,8 Sekunden nach Einschalten des Stromes eine annähernd konstante Spannung ein, wie sich ebenfalls mittels eines Elektronenstrahl-  
10 oszillographen nachweisen läßt.

Die angegebene, im Vergleich zum Stand der Technik große Zeitdauer, während der die Spannungsimpulse anliegen, ist für den Aufbau einer Oxidschicht ausgesprochen günstig. Die  
15 Unterbrechung der Spannung zwischen zwei Spannungsimpulsen sollte 0,1 bis 2 Sekunden andauern, vorteilhafter Weise liegt diese Zeitdauer zwischen 0,1 und 1 Sekunden. Das Verhältnis von Zeitdauer eines Spannungsimpulses zur Zeitdauer einer Ausschaltzeit sollte 0,5 bis 5 betragen.

20 Bei diesen Verhältnissen wird eine optimale Anodisation bei sehr hoher Stromdichte bei allen Aluminiumlegierungen, jedoch besonders vorteilhaft bei Legierungen mit hohen elektrochemisch edleren Legierungszusätzen erreicht. Überraschend  
25 gute Oxidationsergebnisse wurden bei Parallelschaltung mehrerer (mindestens fünf bis maximal einhundert) Proben mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielt.

Vorteilhafterweise wird die Temperatur des Elektrolyten oder  
30 des Werkstücks, insbesondere an kritischen Stellen, gemessen. Erst nachdem die so gemessene Temperatur wieder auf einen vorgegebenen Wert zurückgefallen ist, wird ein erneuter Spannungsimpuls angelegt. Je nach Notwendigkeit stellen sich die Ausschaltzeiten bei Beginn oder bei Ende der Oxidation länger  
35 oder kürzer ein.



Die Hartanodisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann für Werkstücke aus Guss- oder Knetlegierungen angewendet werden. Außerdem können besonders vorteilhaft Werkstücke aus Sinteraluminium auch mit hohen Legierungsanteilen an elektrochemisch edleren Elementen, wie Kupfer, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zufriedenstellend beschichtet werden. Bedingt durch die hohe Bildungsgeschwindigkeit der Oxidschicht und die verringerte Rücklösung gelingt es, auf dem porösen Sintermetallwerkstoff verhältnismäßig homogene Schichten zu bilden.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den übrigen Ansprüchen.

- 15 Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird im folgenden näher erläutert und unter Bezugnahme auf die Zeichnung beschrieben. In dieser zeigen
- Figur 1 einen Längsschnitt durch eine Elektrolyt-Wanne zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- 20 Figur 2 ein Zeitdiagramm der zwischen Kathode und Anode in einer Vorrichtung gemäß Figur 1 angelegten Spannung, Figur 3 eine graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des durch den Elektrolyten fließenden Stromes. Der Zeitmaßstab stimmt mit dem Zeitmaßstab in Figur 2 überein.
- 25 Figur 4 eine graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Schichtdicke, der Zeitmaßstab stimmt mit den Figuren 2 und 3 überein, und
- Figur 5 eine graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Temperaturänderung im Elektrolyten bei gleichem Zeitmaßstab wie die Figuren 2 bis 4.
- 30

In Figur 1 ist die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens benutzte Vorrichtung gezeigt. Dabei nimmt eine

Elektrolytwanne 1 ein Elektrolytbad 2 mit 180 g/l Schwefelsäure und 15 g/l Oxalsäure auf. In dieses Elektrolytbad 2 sind eine Anode 3 und eine Kathode 4 eingetaucht und über Zuleitungen 5 und 6 mit einem Spannungsversorgungsgerät 7 verbunden. Die Anode 3 setzt sich zusammen aus einem Anodenhalter 8 und den zu behandelnden Werkstücken 9.

Über eine Rohrleitung 10, die zu einer Pumpe 11 führt, wird ständig Elektrolytflüssigkeit aus dem Elektrolytbad 2 abgesaugt und über ein Elektrolytleitrohr 12 in das Elektrolytbad 2 zurückgeführt, wobei der zurückgeführte Strom auf das Werkstück 9 gerichtet ist.

Weiterhin ragt ein Kühler 13 (Wärmeaustauscher) eines Kühlaggregats 14 in das Elektrolytbad 2. Dieses Kühlaggregat 14 wird durch ein Kontaktthermometer 15 gesteuert, das ebenfalls in das Elektrolytbad 2 hineinreicht.

Das Spannungsversorgungsgerät 7 liefert eine gleichgerichtete Ausgangsspannung über eine Zeit  $t_1$ - $t_2$ , wie sie in Fig. 2 graphisch dargestellt ist. Diese Spannung kann, wie aus der Abb. ersichtlich, rechteckförmig ausgebildet sein oder eine Oberwelligkeit jeder beliebigen technisch möglichen Spannungsform aufweisen. Diese Spannung  $U$  liegt über die Zuleitungen 5 und 6 an der Kathode 4 und der Anode 3 an und bewirkt einen Stromfluss durch den Elektrolyten. Der zeitliche Verlauf dieses Stromflusses  $i$  ist in Figur 3 graphisch dargestellt.

Wie Figur 2 zeigt, ist die vom Spannungsversorgungsgerät 7 gelieferte Spannung während jedes einzelnen Spannungsimpulses konstant, sie bleibt zudem für die gesamte Anodisierungszeit auf dem selben Wert. Das Stromversorgungsgerät 7 hat eine Strombegrenzung, die während einer Zeit  $t_1$  bis  $t_4$  den Strom begrenzt, so daß auch die Stromimpulse annähernd rechteckförmig sind. Wird ohne Strombegrenzung gearbeitet, so beginnt die Stromkurve direkt nach der Zeit  $t_4$  abzusinken.

Zweckmäßigerweise wird eine innerhalb des Spannungsversorgungsgeräts 7 erzeugte Gleichspannung zwischen 20 und 60 Volt durch einen Schalter so ein- und ausgeschaltet, daß sich der in Figur 2 gezeigte Spannungsverlauf ergibt. Die Einschaltzeiten  $t_1$  bis  $t_2$  liegen dabei erfindungsgemäß zwischen 0,1 und 3 Sekunden, die Pausenzeiten  $t_2$  bis  $t_3$  liegen zwischen 0,1 und 2 Sekunden. Dabei liegt das Verhältnis von Betriebs- zu Pausenzeiten etwa im Bereich von 0,5 bis 5, im gezeigten Ausführungsbeispiel ist dieses Verhältnis 2.

Die ersten Stromimpulse sind bis zur Zeit  $t_4$ , wie bereits erläutert und durch die automatische Strombegrenzung bedingt, konstant. Bedingt durch den Aufbau der Oxidschicht, wie er aus Figur 4 ersichtlich ist, und der damit verbundenen Erhöhung des Durchgangswiderstandes dieser Oxidschicht nimmt der Strom  $i$  beginnend mit der Zeit  $t_4$  kontinuierlich ab, da die Spannung  $U$  entsprechend Figur 2 konstant ist. Dem entsprechend nimmt die Schichtdicke (Figur 4) während der Zeit  $t_1$  bis  $t_4$  annähernd konstant zu. Mit geringer werdendem Strom  $i$  wird die Schichtdickenzunahme abnehmen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann, wie in Fig. 3 dargestellt, auch beispielsweise in der Zeit  $t_1$  bis  $t_4$  über die gesamte Anodisationszeit mit Stromkonstanz der Stromimpulse oder mit Spannungskonstanz beginnend mit der Zeit  $t_4$  bis  $t_5$  anodisiert werden.

In der Figur 5 ist die Temperaturerhöhung gegenüber dem Ausgangszustand dargestellt. Die Temperaturerhöhung in der Schicht steigt während der Zeit  $t_1$  bis  $t_4$  an und schwankt dann um einen konstanten Wert.

Die in den Figuren 2 bis 5 wiedergegebenen Kurven sollen rein schematisch die erfindungsgemäße Impulsstromtechnik verdeutlichen. Die Form der Spannung und des Stromes, insbesondere die Rechteckform, entspricht nicht immer dem technisch Erreichbaren. Häufig erfolgen die Spannungs- und

Stromanstiege nicht linear von 0 auf den Nennwert, ebenfalls sind die Abfälle am Ende des Impulses nicht immer so scharf, wie dargestellt. Bei vielen Versuchen ergab sich, daß die Anstiegszeit und die Abfallszeit etwa bei 1/10 Sekunde  
5 liegt. Die Kurvenform hat jedoch keinen Einfluss auf das Anodisationsergebnis.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, trotz sehr hoher Impulssstromdichten von maximal  $80 \text{ A/dm}^2$  sehr dünnwandige  
10 Werkstücke wie solche mit scharfen Kanten und Ecken ohne Verbrennungerscheinungen zu anodisieren. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Anodisation direkt mit einer hohen Stromdichte begonnen wird. Der Strom kann jedoch gegebenenfalls - wie in Figur 3 gezeigt -  
15 begrenzt werden.

Um die Unterschiede und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem bekannten Verfahren zu ermitteln, wurden eine große Anzahl von vergleichenden Untersuchungen  
20 durchgeführt. Zielsetzung dieser Versuche war dabei, unter an-sich konstanten Anodisationsbedingungen (wie Elektrolytart und -zusammensetzung, Badabmessungen, Elektrolyttemperatur, Badbewegung etc) den Einfluss des Anodisierstroms auf die Schichtbildung und Schichtqualität zu untersuchen.

25 Als Anodisationsmaterial dienten technische Werkstoffe verschiedener Aluminiumlegierungen, insbesondere von Aluminiumlegierungen mit höherem Kupfergehalt.

Beispiel 1

Für dieses Beispiel wurden unterschiedliche Werkstücke aus verschiedenen Stoffen wie z.B.

1. AlCuMg 2: Cu 4,3 % Mg 1,6 %
- 5 2. AlCuMgPb: Cu 4,4 % Mg 1,4 % Pb 1,5 %
3. AlCu4Ni2Mg: Cu 4,1 % Ni 2,0 % Mg 1,5 %
4. AlCu5Ni1,5: Cu 5,3 % Ni 1,6 %
5. AlSi17CuMg: Si 18,8 % Cu 1,4 % Mg 1,3%
- 10 6. AlMgSi1: Si 1,1 % Mg 0,8 % untersucht.

Dabei wurden die folgenden vier Verfahren verwendet:

1. Gleichstrom-Verfahren. Die Versuche wurden mit reinem Gleichstrom bei einer Restwelligkeit von etwa 3 % unter  
15 Stromkonstanz, durch automatische Nachregelung der Anodisationsspannung durchgeführt.
2. Polarisierter pulsierender Gleichstrom. Die Stromimpulsdauer betrug bei einer Frequenz von 50 Hz etwa 50 %. Die Stromkonstanz wurde durch Handregelung der Spannung  
20 eingehalten. Dieses zweite Verfahren ist dem aus der US-PS 2 920 018 bekannten Verfahren ähnlich.
3. Wechselstrom-überlagerter Gleichstrom. Die Versuche wurden mit Stromkonstanz durchgeführt. Bei einer Frequenz von 50 Hz betrug die Restwelligkeit etwa 30 %. Dieses  
25 dritte Verfahren entspricht im wesentlichen dem aus der US-PS 3 857 766 bekannten Verfahren.
4. Impulsstromverfahren nach der Erfindung. Diese Versuche wurden mit konstanter Spannung durchgeführt, die jeweils manuell auf den gewünschten Sollwert eingestellt wurde.  
30 Das Verhältnis der Einschalt- zu den Ausschaltzeiten betrug für alle Versuche 2,0. Gemessen wurde der Effektivstrom.

In den folgenden drei Tabellen sind typische Messergebnisse zusammengefasst.

Werkstück A

Tabelle Nr. 1

Ver- fahren	Stromdichte $A/dm^2$	Spannung (V)		Zeit (min.)	Schichtdicke ( $\mu m$ )	Härte $kp/mm^2$	Rauhtiefe (Rt) in $\mu m$	Bemerkungen
		Anfang	Ende					
1	4	18	25	Sehr ungleichmäßige Schichtbildung, Versuch unterbrochen				
2	8	19	46	16	48 - 52	280	24	Schicht gleich- mäßig
2	16	23	29	4	Werkstückkante verbrannt			
3	4	19	48	30	42 - 48	270	18	Schicht gleich- mäßig
3	12	22	30	7	Werkstückkante verbrannt			
4	22 - 5	35	37	12	47 - 52	310	28	Schicht gleich- mäßig
4	40 - 8	45	48	6	43 - 48	240	31	Schicht gleich- mäßig

Tabelle Nr. 2 Werkstück B

Ver- fahren	Stromdichte $A/dm^2$	Spannung (V)		Zeit (min.)	Schichtdicke ( $\mu m$ )	Härte $kp/mm^2$	Rauhtiefe (Rt) in $\mu m$	Bemerkungen
		Anfang	Ende					
1	4	17	-	3	Verbrennung,	keine Schichtbildung		
2	4	16	32	20	0 - 30	Versuch unterbrochen, da keine gleichmässige Schichtbildung		
3	4	16	31	20	0 - 34	Versuch unterbrochen, da keine gleichmässige Schichtbildung. Starke Rücklösung		
4	35 - 6	40	42	12	48 - 54	350	18	gleichmässige Schichtbildung

Tabelle Nr. 3      Werkstück C

Ver- fahren	Stromdichte $A/dm^2$	Spannung (V)		Zeit (min.)	Schichtdicke ( $\mu m$ )	Härte $kp/mm^2$	Rauhtiefe (Rt) in $\mu m$	Bemerkungen
		Anfang	Ende					
1	4	18	42	30	48 - 52	430	6	
2	4	17	38	30	46 - 54	400	13	
2	20	21	29	4	0 - 21	Versuch unterbrochen, da Verbrennung		
3	4	17	39	30	47 - 50	400	15	
3	15	21	32	7	0 - 31	Versuch unterbrochen, da Verbrennung		
4	30 - 8	35	36	7	45 - 53	450	12	
4	60 - 20	40	41	4	41 - 54	380	22	



Die in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßten Versuchsergebnisse zeigen deutlich, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Anodisation von Aluminiumlegierungen mit hohen Gehalten an elektrochemisch edleren Metallen nicht möglich ist, wenn nach dem ersten Verfahren, also mit Gleichstrom,  
5 gearbeitet wird.

Als besonders vorteilhaft zeigt sich das erfindungsgemäße Verfahren. Als einziges Verfahren ermöglicht es, alle Werkstücke ohne Verbrennungserscheinungen bei hoher Stromdichte  
10 und kurzen Anodisationszeiten zu oxydieren. Ferner zeigen die Tabellen, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Schichtqualitäten verbessert werden können, auch solcher Al-Legierungen mit niedrigen Gehalten an elektrochemisch  
15 edleren Metallen, wie dies die Tabelle 3 zeigt.

#### Beispiel 2

Neben dem beschriebenen Verfahren der diskontinuierlichen Anodisation in Bädern erweist sich das erfindungsgemäße Verfahren  
20 als besonders vorteilhaft für die kontinuierliche Anodisation. Unter der kontinuierlichen Anodisation ist die Anodisation von Bändern oder Werkstücken zu verstehen, die kontinuierlich durch das Anodisationsbad und gegebenenfalls durch Spül- oder Nachverdichtungs-bäder gezogen werden.

25

Während bei der diskontinuierlichen Anodisation, wie beschrieben, mit dem Gleichstromverfahren die Stromdichte durch Regelung der Spannung konstant gehalten wird, ist dies bei der kontinuierlichen Anodisation nicht möglich. Bei der kontinuierlichen Anodisation besteht nur die Möglichkeit, die Spannung konstant zu halten, während die Stromdichte bei Eintritt  
30 des Bandes oder Werkstückes sehr hoch ist und durch den Aufbau einer Oxidschicht mit der Verweilzeit stark abnimmt, so daß die Stromdichte kurz vor dem Austritt aus dem Bad sehr  
35 gering ist. Die angelegte Spannung ist somit stark begrenzt

von der Stromdichte am Anfang des Eintritts des Bandes oder Werkstückes in das Bad, um Verbrennungen zu vermeiden, die durch die Beschränkung des Abtransportes der Joule'schen Wärme mittels des bewegten Elektrolyten gegeben ist.

5

Andererseits ist durch die Beschränkung der angelegten Spannung somit auch die maximal erzielbare Schichtdicke begrenzt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnte, wie beschrieben, gezeigt werden, daß sehr hohe Spannungen und daraus resultierende sehr hohe Stromdichten möglich sind.

10

Bei Eintritt des Bandes oder Werkstückes in das Bad ist die Stromdichte, bedingt durch die hohe angelegte Spannung, sehr hoch und kann Werte bis zu  $80 \text{ A/dm}^2$  aufweisen. In der darauf folgenden Strompause jedoch wird die Joulesche Wärme durch den bewegten Elektrolyten abtransportiert und außerdem werden, wie beschrieben, die Polarisationsspannungen abgebaut.

15

Durch den Prozess des erfindungsgemäßen Impulsstromverfahrens ist es somit möglich, die Anodisationszeit erheblich zu verringern, so daß bei bestehenden Bandanodisationsanlagen der Durchsatz erheblich gesteigert werden kann, wenn die gleiche Schichtdicke erzielt werden soll.

20

Ferner besteht die Möglichkeit, dicke Schichten von über  $30 \text{ }\mu\text{m}$  zu erreichen, wie sie in den meisten Fällen für die Hartanodisation gewünscht werden.

25

Besonders vorteilhaft lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren außerdem Aluminiumlegierungen mit hohen Anteilen an elektrochemisch edleren Legierungselementen kontinuierlich beschichten.

30

Für den Versuch wurde eine Aluminiumfolie aus AlMg1 (Abmessung: Dicke 1,0 mm, Breite 300 mm, Länge 500 mm) in einen bewegten Elektrolyten mit einer Absenkgeschwindigkeit von 0,2 m/min. eingebracht und nach vollständigem Absenken der Folie im Elektrolyten die Anodisation 2 Minuten fortgesetzt. Die angelegte Spannung betrug 35 Volt und die Stromeinschaltzeit betrug 0,4 Sekunden, die Ausschaltzeit 0,2 Sekunden.

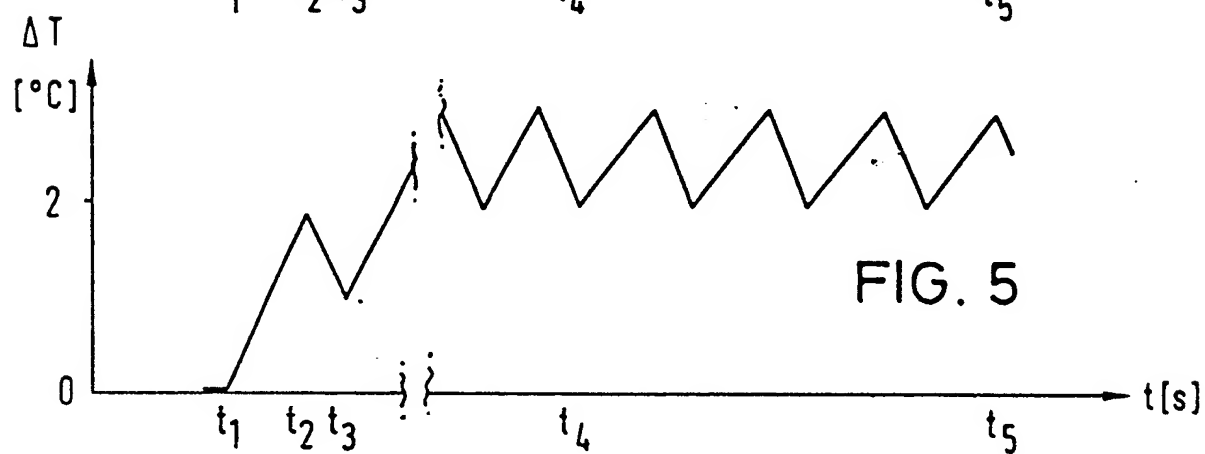
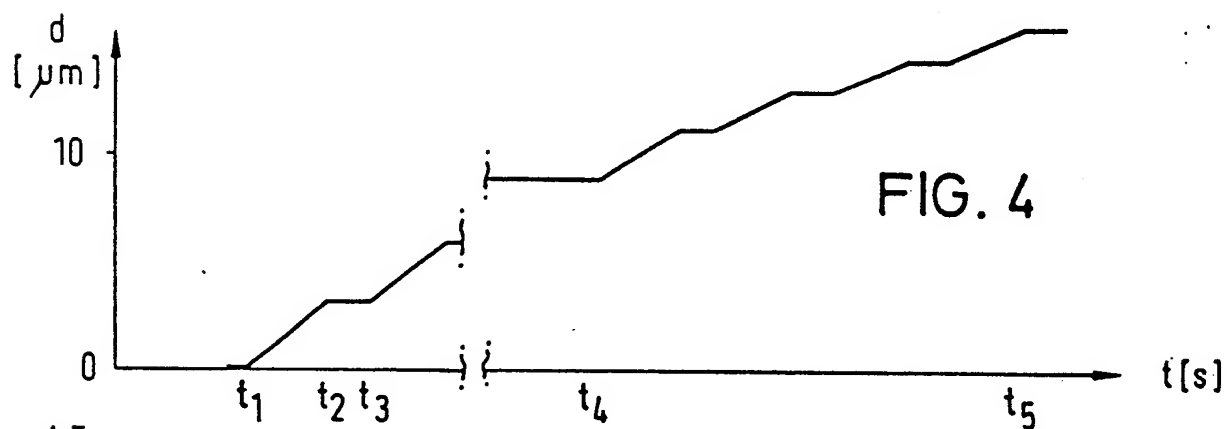
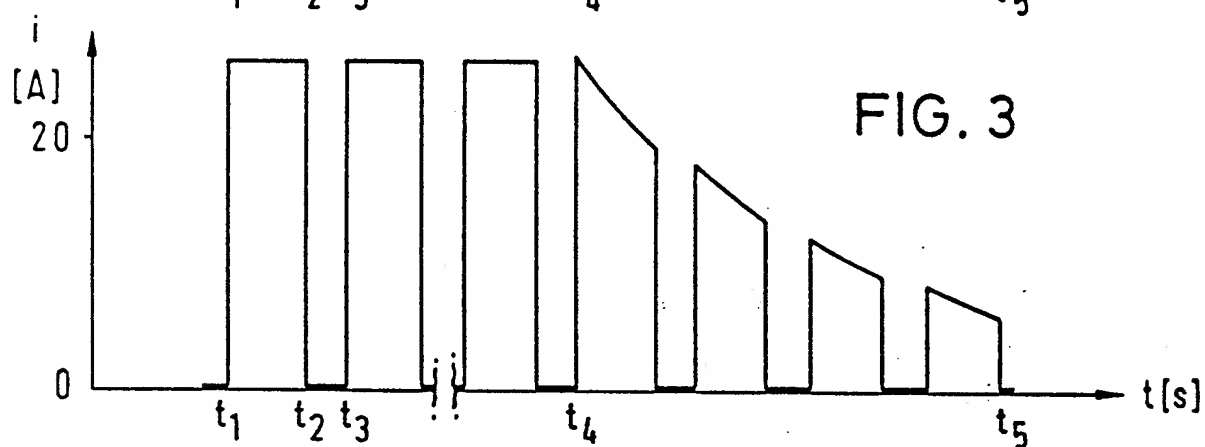
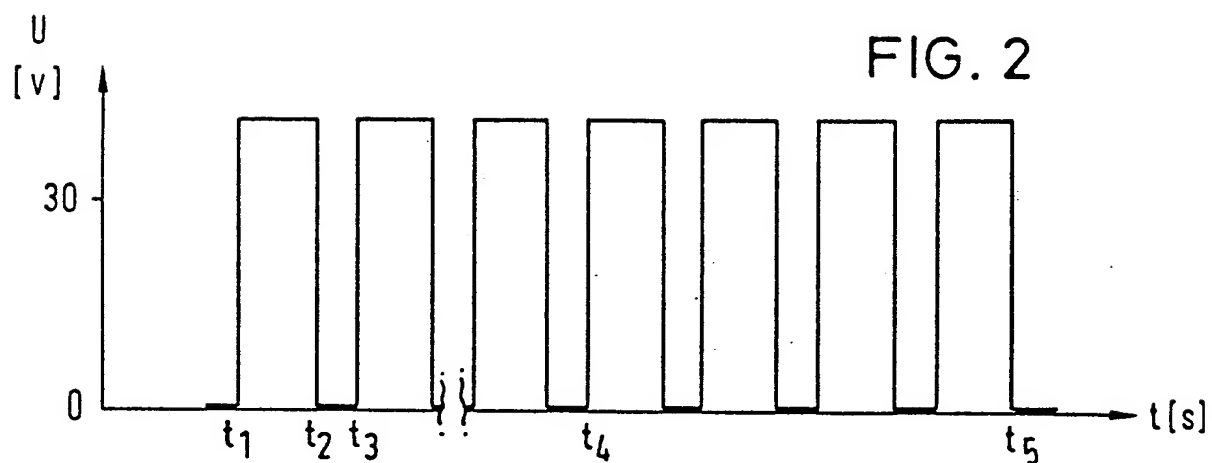
Die Probefolie zeigte trotz der hohen anfänglichen Stromdichte von etwa  $90 \text{ A/dm}^2$  keine Verbrennungen. Die Schichtdicke betrug 40 bis 55  $\mu\text{m}$ , wobei natürlich der Teil der Folie mit der längsten Anodisationszeit die größte Schichtdicke aufwies.

## P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur anodischen Oxydation von Werkstücken  
aus einer Aluminiumlegierung, insbesondere mit hohem  
5 Gehalt an Kupfer und/oder edleren Metallen, wobei die  
Werkstücke in einem bewegten wässrigen Elektrolyten  
zusammen mit einer oder mehreren Kathoden angeordnet  
werden und eine Spannung im wesentlichen periodisch  
zum Erzeugen von kurzzeitigen Stromimpulsen mit  
10 hohem Stromfluss an die Werkstücke und die Kathode(n)  
angelegt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Spannung jeweils solange eingeschaltet bleibt, wie  
ein merklicher Aufbau der Oxidschicht erfolgt und  
anschliessend solange ausgeschaltet wird, bis die  
15 erzeugte Joule'sche Wärme im wesentlichen abgeführt  
ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
20 dass ein Spannungsimpuls von 10 bis 80 V, insbe-  
sondere 20 bis 60 V angelegt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass die Zeitdauer der Spannungsimpulse  
0,1 bis 3 s, insbesondere 0,1 bis 1,5 s beträgt.  
25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Dauer der Ausschaltzeit  
zwischen zwei Spannungsimpulsen 0,1 bis 2 s, insbe-  
sondere 0,1 bis 1 s beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Zeitdauer eines Spannungsimpulses zur Zeitdauer einer Ausschaltzeit 0,5 bis 5 beträgt.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte während eines Spannungsimpulses konstant gehalten wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte während der Dauer der anodischen Oxydation konstant gehalten wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung während eines Spannungsimpulses und während der Dauer der anodischen Oxydation konstant gehalten wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die Stromdichte und anschließend die Spannung während der Dauer der anodischen Oxydation konstant gehalten wird.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke, insbesondere bandförmiges Material, durch das Elektrolytbad durchlaufen läßt.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung nach einem Spannungsimpuls solange ausgeschaltet bleibt, bis die vorzugsweise am Werkstück gemessene Temperatur unterhalb eines Schwellwerts gesunken ist.

A schematic diagram of a closed-loop liquid circulation system. The system consists of a rectangular tank (1) containing a liquid (2). A central vertical tube (3) with a hatched pattern is connected to a pump (11) at the bottom. The tube (3) extends to the top of the tank, where it is connected to a horizontal pipe (5). This pipe (5) leads to a rectangular box (7) at the top center. From box (7), another horizontal pipe (6) leads to the right side of the tank, where it connects to a vertical tube (8) that extends to the bottom of the tank. The tube (8) is connected to the pump (11). A vertical tube (13) is also shown on the left side of the tank, connected to a box (14) at the top. A vertical tube (15) is also shown on the left side of the tank, connected to the horizontal pipe (5). A hatched vertical bar (4) is located in the center of the tank. The pump (11) is represented by a circle with a horizontal line through it. Arrows indicate the flow direction: from the pump (11) up through tube (8), across pipe (6), through box (7), across pipe (5), down through tube (13), and back to the pump (11) through the bottom of the tank.



PUB-NO: EP000112439A2  
DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 112439 A2  
TITLE: Process for the anodic  
oxidation of aluminium alloys.  
PUBN-DATE: July 4, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISSEN, REINHARD DR	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ELECTRO CHEM ENG GMBH	CH

APPL-NO: EP83108951  
APPL-DATE: September 10, 1983

PRIORITY-DATA: DE03244217A (November 30, 1982)

INT-CL (IPC): C25D011/04

EUR-CL (EPC): C25D011/04

US-CL-CURRENT: 205/82

ABSTRACT:

1. Process for anodic oxidation of workpieces made



from an aluminium alloy, particularly with high copper and/or nobler metal content, the workpieces being arranged in a moving aqueous electrolyte together with one or more cathodes and a voltage being applied mainly periodically to produce current pulses of short duration with high current conduction to the workpieces and the cathode(s), characterized in that the voltage remains switched on each time as long as a noticeable build-up of the oxide layer results and then is switched off until the Joule effect produced is mainly eliminated.